



# 熱酸化膜Si基板上に形成した高配向MgO薄膜のフル ホイスラー合金電極強磁性トンネル接合下地層への 応用

著者	小野 敦央
号	61
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第5278号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00122209">http://hdl.handle.net/10097/00122209</a>

氏 名	お の あつ お 小 野 敦 央
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成28年9月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	熱酸化膜 Si 基板上に形成した高配向 MgO 薄膜のフルホイスラー合金電極強磁性トンネル接合下地層への応用
指 導 教 員	東北大学教授 安藤 康夫
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 安藤 康夫      東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 北上 修      東北大学准教授 大兼 幹彦

## 論文内容要旨

### [背景・研究目的]

強磁性トンネル接合 (MTJ) は、磁場センサ、不揮発性メモリ (MRAM) 等のスピントロニクスデバイスに応用がなされている。さらなるデバイスの高性能化や、将来の画期的デバイスの創成のために、トンネル磁気抵抗 (TMR) 比の飛躍的な向上が望まれている。高い TMR 比を実現するには、高いスピン分極率 ( $P$ ) を有する強磁性体を用いること、および、高い 001 配向性を有する MgO 絶縁層を作製することが重要である。Co 基フルホイスラー合金は理論的にハーフメタル ( $P=1$ ) と予測される材料であり、また高いキュリー温度 ( $T_c > 900^\circ\text{C}$ ) を有することから、室温における高い TMR 比が期待される。先行研究において、単結晶の MgO 基板上に作製された、Co 基フルホイスラー合金を電極とした MTJ において、室温 429%、極低温 2610% と非常に高い TMR 比が観測されている。しかし、デバイスへの応用を考えた場合、単結晶の MgO 基板よりも基板の価格が安価であり、かつ、Si 半導体技術と互換性が良い熱酸化膜 Si ( $\text{SiO}_2$ ) 基板上に MTJ を作製する方が望ましい。さらに、 $\text{SiO}_2$  基板上に作製した多結晶フルホイスラー合金は、MgO 基板上で作製した単結晶フルホイスラー合金と比べて、小さい磁気異方性と小さいダンピング定数を有するため、MRAM や高感度磁場センサへの応用に有利である。しかし、 $\text{SiO}_2$  基板上に作製されたフルホイスラー合金電極 MTJ は、MgO 基板で作製された MTJ と比べて、TMR 比が著しく低いことが課題であった。その要因の一つとして、 $\text{SiO}_2$  基板上に成膜される下地層の結晶配向性が低いため、ホイスラー合金層やトンネル絶縁層の結晶配向性が低いことが挙げられる。つまり、結晶の 001 配向揺らぎと、001 配向分布の影響によりトンネル電子が散乱され、TMR 比が減少することが考えられる。したがって、TMR 比の減少を抑制するには、フルホイスラー合金と MgO 障壁層の結晶配向性を向上させる必要があり、そのためにはフルホイスラー合金の下地層にあたる MgO 下地層の結晶配向性を向上させることが重要である。

本研究では  $\text{SiO}_2$  基板上に高品質なフルホイスラー規則合金電極 MTJ を作製するために、以下のことを目的とした。

- SiO<sub>2</sub>基板上に MgO および Ta / CoFeB / Mg / MgO 下地層を様々な成膜条件で作製し、高い結晶配向性と低い平均表面粗さを兼備する MgO 下地層を得る。また、その成長メカニズムを解明する。
- 結晶配向性の異なる MgO 下地層を作製し、その結晶配向性が Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si (CFMS) ホイスラー合金層に及ぼす影響について明らかにする。
- 結晶配向性の異なる MgO 下地層上に Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si / MgO / CoFe の MTJ 素子を作製し、MgO 下地層の結晶配向性が TMR 効果に及ぼす影響について明らかにする。

#### [実験方法]

MgO 下地層構造、Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si (CFMS) 電極層、および、Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si / MgO / CoFe の MTJ 多層膜の成膜には超高真空マグネトロンスパッタ装置を用いた。MgO 下地層および CFMS 電極層の結晶構造の評価には、X 線回折装置 (XRD) を使用した。MgO 下地層と CFMS 電極層の 001 配向揺らぎは、MgO(002)ピークと CFMS(004)ピークの rocking curve を測定し、半値幅 (FWHM) の値から評価した。FWHM の値が小さいほど、結晶面の揺らぎは小さく、配向性の高い薄膜であることを示している。001 配向分布は、in-plane XRD を用いて MgO 下地層の(200)ピークと(220)ピークの回折強度比  $I(200) / I(220)$  と、CFMS 電極層の(422)ピークと(220)ピークの回折強度比  $I(422) / I(220)$  により評価した。CFMS 電極層の長距離規則度  $S_L$  は、面直方向の  $2\theta - \theta$  スキャンから観測される(002)、(004)ピークの回折強度比から求めた。表面平坦性は、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy, AFM) を用いて評価した。MTJ 多層膜は、フォトリソグラフィや Ar イオンミリングにより、ピラー形状の四端子素子に微細加工した。また、微細加工後に、MTJ 素子を磁場で熱処理した。作製した MTJ 素子について、直流四端子法を用いて磁気抵抗特性を評価した。

#### [実験結果]

##### SiO<sub>2</sub>基板上における MgO 下地層の結晶配向性の最適化 (第3章)

SiO<sub>2</sub>基板/ MgO 下地層および SiO<sub>2</sub>基板/ Ta / CoFeB / Mg / MgO 下地層構造について、Ar ガス圧、Mg 膜厚、熱処理温度、および、Ti ゲッターポンプの使用などの作製条件を系統的に変化させた。SiO<sub>2</sub>基板/MgO 下地層では、001 配向揺らぎは Ar ガス圧の減少に対して減少するが、平均表面粗さは増大することがわかった。つまり、001 配向揺らぎと平均表面粗さはトレードオフ関係にあり、高い結晶配向性かつ低い平均表面粗さを有する MgO 下地層を作製することは難しいことがわかった。一方、SiO<sub>2</sub>基板 / Ta / CoFeB / MgO 下地層では、001 配向揺らぎおよび平均表面粗さが Ar ガス圧の増大に対してともに改善され、高い結晶配向性と良好な平坦性を有する下地層を作製できることがわかった。下地となるアモルファス材料の違いによって、MgO が異なる結晶成長をする理由を、断面高分解 TEM 像から考察した。SiO<sub>2</sub>基板上の MgO は、初期成長段階では結晶化のために必要な原子のマイグレーションが生じ難いために、

アモルファス構造となる。また、MgO 膜厚の増大とともに結晶化はするが、反跳 Ar の影響で均一な結晶化は生じず、良好な 001 配向が得られなかったと考えられる(図 1)。一方、CoFeB 上の MgO は、初期成長段階から良好な 001 配向を示す。これは SiO<sub>2</sub> 基板上と比べて、CoFeB 上ではスパッタ原子がマイグレーションしやすいためである。その結果、MgO は CoFeB 界面から均一に結晶化したと考えられる(図 2)。また、Ar ガス圧の増大とともに、001 配向が改善した理由は、真空チャンバー内の H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> 等の不純物の分圧比が減少したためと考えられる。

SiO<sub>2</sub> 基板/ Ta / CoFeB / Mg / MgO 下地層構造において、極薄 Mg 挿入層の膜厚依存性を調べた。Mg 膜厚が 0.2~0.4nm において、Mg 層無しの場合に比べて 001 配向揺らぎが抑制されることがわかった。Mg 層を挿入することで、CoFeB 表面の酸化が抑制されて表面平坦性が向上し、001 配向揺らぎが抑制されたと考えられる。

Ti ゲッターポンプによる成膜室の真空度改善前と改善後の MgO 下地層の結晶配向性を調べた。SiO<sub>2</sub> 基板上の MgO の 001 配向揺らぎは、真空度改善前後で大きな違いは見られなかった。一方、SiO<sub>2</sub> 基板/ Ta / CoFeB / Mg / MgO の下地層では、真空度改善前に比べて、001 配向揺らぎが若干抑制された。また、001 配向分布については、SiO<sub>2</sub> 基板上の MgO 下地層、SiO<sub>2</sub> 基板/ Ta / CoFeB / Mg / MgO 下地層ともに真空度改善によって大きく改善されることがわかった。真空チャンバー内の活性ガス（主に H<sub>2</sub>O）を除去することで、エネルギー的に安定な 001 面の成長を妨げる要因が減少したことによると考えられる。

以上述べた通り、SiO<sub>2</sub> 基板/ Ta / CoFeB / Mg / MgO 下地層構造において、スパッタガス圧、Mg 挿入膜厚、および、チャンバー内の真空雰囲気をも最適化することで、非常に高い 001 配向性と低い平均表面粗さを兼備する高品質な MgO 下地層を作製することができた。

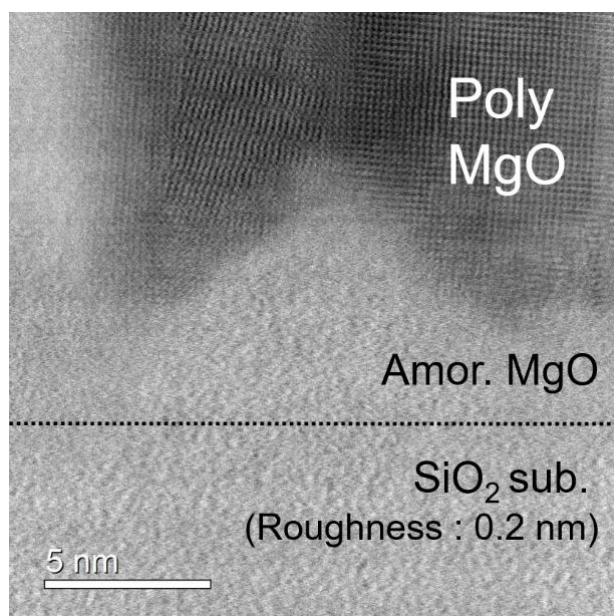


図 1 SiO<sub>2</sub>基板/ MgO 界面の断面 TEM 像

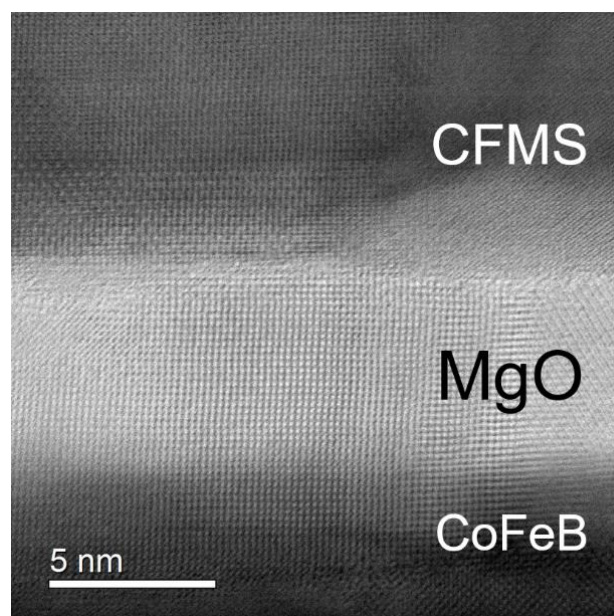


図 2 CoFeB/ MgO 界面の断面 TEM 像

## MgO 下地層の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ (CFMS) 電極層への影響 (第 4 章)

結晶配向性の異なる 4 つの MgO 下地層を作製し、その結晶配向性が  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$  (CFMS) ホイスター合金層に及ぼす影響を系統的に調べた。

MgO 下地層の 001 配向揺らぎと CFMS 電極の 001 配向揺らぎの関係について、MgO 下地層の 001 配向揺らぎを抑制することで、CFMS 電極の 001 配向揺らぎも抑制されることがわかった(図 3)。また、MgO 下地層の 001 配向分布と CFMS 電極の 001 配向分布の関係についても、MgO 下地層の 001 配向の割合が高いほど、CFMS 電極の 001 配向の割合も高くなることがわかった。

また、スピン分極率と TMR 比に影響する CFMS 電極の  $B_2$  規則度については、MgO 下地層の 001 配向揺らぎによる影響は小さいことがわかった。一方、

MgO 下地層の 001 配向分布を改善することで  $B_2$  規則度が向上し、 $B_2$  規則度が約 0.65 の CFMS 電極が得られた。この  $B_2$  規則度は、MgO 基板上に作製した CFMS 電極と同等の値であり、本研究で作製した CFMS 電極を MTJ 素子に応用した場合、MgO 基板上の MTJ 素子と同等の高い TMR 比が期待される。なお、CFMS の成膜条件、熱処理温度、冷却方法はすべて統一しており、 $B_2$  規則度の変化は純粹に MgO 下地層の結晶配向性の影響と考えて良い。

以上述べた通り、 $\text{SiO}_2$  基板上の高配向 MgO 下地層を用いることで、非常に高い 001 配向性と  $B_2$  規則度を有する CFMS 電極を作製することができた。

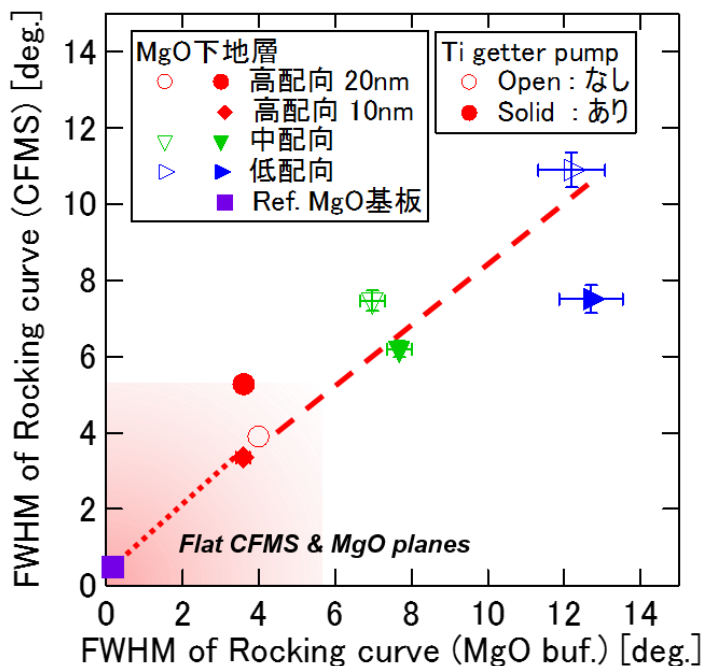


図 3 MgO 下地層の 001 配向揺らぎに対する CFMS 層の 001 配向揺らぎの関係

## MgO 下地層の $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}$ (CFMS) 電極強磁性トンネル接合(MTJ) への影響 (第 5 章)

結晶配向性の異なる MgO 下地層上に  $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Si}/\text{MgO}/\text{CoFe}$  の MTJ 素子を作製し、MgO 下地層の結晶配向性が TMR 効果に及ぼす影響を系統的に調べた。

TMR 比と MgO 下地層の 001 配向揺らぎの関係について、MgO 下地層の 001 配向揺らぎが小さいほど、TMR 比が増大することがわかった(図 4)。また、TMR 比と MgO 下地層の 001 配向分布との関係においても、MgO 下地層の 001 配向の割合が大きいくほど TMR 比が増大することがわかった。CFMS 電極の  $B_2$  規則度および平均表面粗さは TMR 比に大きな影響はせず、TMR 比増大の主要因は MgO 下地層の結晶配向性の改善であることがわかった。また、素子

の面積抵抗( $RA$ )について、 $MgO$  下地層の結晶配向性が高いほど  $RA$  が小さくなることがわかった。MTJ 素子の断面 TEM 像から、低配向  $MgO$  下地層上の MTJ は  $MgO$  障壁層界面の結晶面が揺らいでいるのに対し、高配向  $MgO$  下地層上の MTJ は  $MgO$  障壁層の結晶面が平坦であり、結晶配向性が劇的に改善されていることがわかった。このことから、MTJ の結晶配向性の向上によりトンネル障壁内の電子散乱が減少し、コヒーレントトンネリングの割合が増大したことによって、TMR 比が増大し、 $RA$  は減少したと考えられる。また、 $MgO$  下地層の結晶配向性が向上することで、熱処理温度耐性が約  $430^{\circ}C$  まで改善

することもわかった。結晶配向性の高い MTJ は比較的粒界拡散の影響が小さく、熱拡散しやすい  $IrMn$  反強磁性層の拡散が抑制されたと考えられる。

以上のことから、 $MgO$  下地層の 001 配向揺らぎと配向分布を改善することで、MTJ の  $MgO$  障壁層界面の平坦性が向上し、TMR 比が増大し、かつ、面積抵抗  $RA$  が減少することがわかった。本研究で作製した  $Ta / CoFeB / Mg / MgO(10nm)$  下地層上の MTJ において、室温で 180% の TMR 比を得ることができた。これは  $SiO_2$  基板上的フルホイースラー合金電極型 MTJ で最も高い TMR 比である。また、単結晶  $MgO$  基板上に同条件で作製した MTJ の TMR 比 (= 213 %) に対して、約 8 割に達する TMR 比を得ることに成功した。

## [研究成果]

本研究では、 $SiO_2$  基板上に作製したフルホイースラー合金電極 MTJ において、 $MgO$  基板上に作製した MTJ 素子と同等の TMR 比と耐熱性を得ること成功し、デバイス応用のための有用な技術を提示することができた。本成果は超高感度磁場センサ等の次世代スピントロニクスデバイスに応用される可能性があるとともに、応用物理学の発展にも貢献可能なものである。

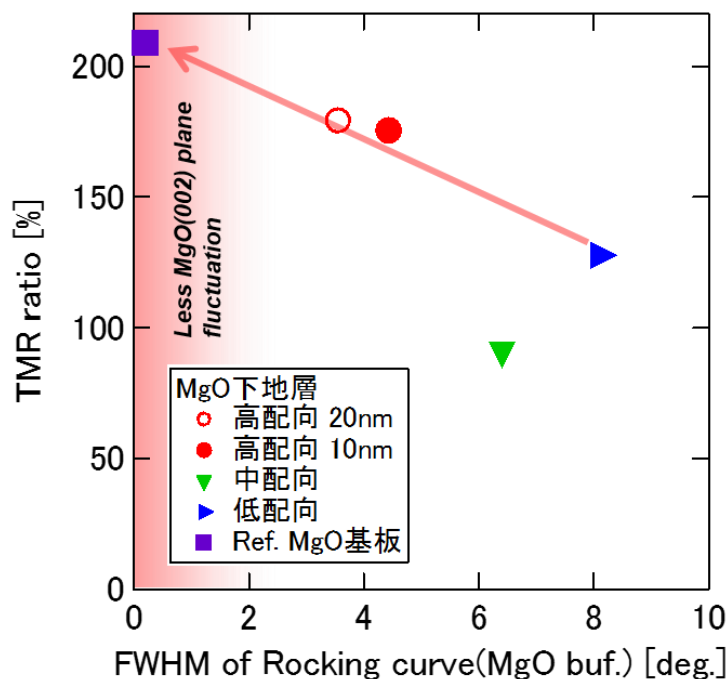


図 4 TMR 比と 001 配向揺らぎの関係



# 論文審査結果の要旨

第1章は序論である。スピントロニクスおよび強磁性トンネル接合(MTJ)とその磁気抵抗効果に関する背景を述べた後、MgO 基板上の単結晶フルホイスラー合金電極 MTJ と SiO<sub>2</sub> 基板上の多結晶フルホイスラー合金電極 MTJ における特性と問題点を比較して述べている。また、SiO<sub>2</sub> 基板上の結晶配向性と TMR 比の関係、およびそれらの向上への指針を述べた後、SiO<sub>2</sub> 基板上に高品質なフルホイスラー規則合金電極 MTJ を実現するための本研究の実現目標を掲げている。

第2章は実験方法である。SiO<sub>2</sub> 基板上および MgO 下地層作製方法、条件等を詳細に説明した後、試料の評価方法に関して述べている。

第3章は SiO<sub>2</sub> 基板上における MgO 下地層の結晶配向性の最適化に関する結果について述べている。SiO<sub>2</sub> 基板上の MgO 薄膜は、Ar ガス圧の減少により 001 配向は改善したが、表面平坦性が悪化することを示した。一方で、SiO<sub>2</sub>/Ta/CoFeB 上の MgO 薄膜は Ar ガス圧の増加によって、001 配向揺らぎ、平均表面粗さ、001 配向方位はいずれも改善することを示した。さらに、Mg 層を CoFeB/MgO 界面に挿入することで、Mg 膜厚が 0.2~0.4 nm において、001 配向揺らぎを抑制できること、Ti ゲッターポンプを用いて、チャンバー内の真空度を改善することで、MgO 下地層の 001 配向分布の割合が改善すること、MgO の膜厚を薄くすることで、001 配向揺らぎ及び 001 配向分布の割合を維持しつつ、平均表面粗さを小さくすること、などを詳細な実験結果と共に示した。これらの実験結果をもとに MgO 薄膜の成長メカニズムについて考察を行った。SiO<sub>2</sub> 基板上の MgO は、初期成長段階では結晶化のために必要な原子のマイグレーションが生じ難いために、アモルファス構造である。一方、CoFeB 上では初期成長段階から良好な 001 配向を示す。これは SiO<sub>2</sub> 基板と比べて、CoFeB 上ではスパッタ原子がマイグレーションしやすいためであることを示した。

第4章は結晶配向性の異なる MgO 下地層を作製し、その結晶配向性が Co<sub>2</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Si(CFMS)ホイスラー合金層に及ぼす影響を系統的に調べた結果を述べている。検討の結果、MgO 下地層の結晶配向性によらず、CFMS の熱処理温度が上昇すると、CFMS 電極層の 001 配向揺らぎが抑制されること、MgO 下地層の 001 配向揺らぎを抑制することで、CFMS 電極の 001 配向揺らぎも抑制できること、MgO 下地層の 001 配向分布の割合が大きいほど、CFMS の 001 配向分布の割合も大きくなること、*B*<sub>2</sub> 規則度は 001 配向揺らぎによる影響は小さいこと、および 001 配向分布の改善によって増大することがわかった。これらの結果、高配向な MgO 下地層を用いることで、非常に高い 001 配向性および、*B*<sub>2</sub> 規則度を有する CFMS 薄膜を作製することに成功した。

第5章は結晶配向性の異なる MgO 下地層を用いて強磁性トンネル接合を作製し、MgO 下地層の結晶配向性による MTJ の磁気抵抗特性への影響について調べた結果について述べている。MgO 下地層の 001 配向揺らぎが小さいほど、TMR 比が増大すること、MgO 下地層の 001 配向割合が大きいほど、TMR 比が増大することを示した。これらの結果、Ta/CoFeB/Mg/MgO(10nm)下地層の MTJ において、180 % の TMR 比を得た。これは SiO<sub>2</sub> 基板上のフルホイスラー合金電極型 MTJ で最も高い TMR 比であり、MgO 基板上に作製した MTJ の TMR 比に対して、約 8 割に達する。

第6章は総括である。本研究では SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したフルホイスラー合金電極 MTJ において、耐熱性の改善と巨大 TMR 比の観測に成功し、デバイス応用のための有用な技術を提示することができた。本成果は超高感度磁場センサ等の次世代スピントロニクスデバイスに応用される可能性がある極めて貴重なものであり、スピントロニクスデバイスの研究、開発ならびに応用物理学の発展に大きく貢献するものである。

従って本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。